



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103680758 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201310383211.3

审查员 齐蓓蓓

(22)申请日 2013.08.28

(30)优先权数据

61/694,296 2012.08.29 US

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 G·卡纳里昂 K·M·奥康内尔

P·特雷福纳斯 J·克拉拉克

卜路嘉 J·朱

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 王颖

(51)Int.Cl.

H01B 13/00(2006.01)

H01B 5/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

制造银迷你线薄膜的方法

(57)摘要

提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,其中,该薄膜呈现出减少的薄层电阻。

1. 一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:

提供基材;

提供多个银迷你线;其中通过以下步骤来提供多个银迷你线:

提供银墨芯组分,该银墨芯组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;所述银载体是水;

供壳组分,该壳组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;所述壳载体是水醇混合物,其中,水醇混合物包含 ≥ 50 重量%醇;选择银载体及壳载体使得壳组分与银墨芯组分之间的界面张力为 $2-10\text{mN/m}$;

提供目标物;

共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;

处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中,多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$;并且,回收所述多个银迷你线;

提供多个非导电球,其中,所述多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;

任选地,提供基质材料;

任选地,提供运载体;

结合多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及任选的运载体以形成组合物;

将所述组合物施加在基材的表面上以形成薄膜;

从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;

其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,通过光烧结处理银纳米粒子。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述共静电纺丝包括将银墨芯组分和壳组分通过具有中心开口和周围环形开口的共环喷嘴进料,其中,银墨芯组分通过中心开口进料,壳组分通过周围环形开口进料。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述银纳米粒子的长宽比(L/D)为 ≤ 2 。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述银墨芯组分以 $0.1-3\mu\text{L/分钟}$ 的流速通过中心开口进料,所述壳组分以 $1-30\mu\text{L/分钟}$ 的流速通过周围环形开口进料。

6. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述喷嘴被设定为相对于基材施加正电势差。

7. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述喷嘴设定为相对于目标物施加的正电势差为 $3-50\text{kV}$ 。

制造银迷你线薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明一般涉及导电薄膜的制造领域。具体地,本发明是针对制造银迷你线(miniwire)导电薄膜的方法,其中,该薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0002] 发明背景

[0003] 呈现出高导电性和高透明度的薄膜对于用作宽范围的电子应用中的电极或涂层具有很大的价值,所述电子应用包括,例如,触摸屏显示器及光伏电池。用于这些应用的现有技术包括含有锡掺杂氧化铟(ITO)的薄膜的使用,其中,该薄膜是通过物理气相沉积法进行沉积的。物理气相沉积方法的高投资成本致使希望找到其他透明的导电材料及涂覆方法。

[0004] 在美国专利申请公开第2009/0233086号中Hirai揭示了一种其他的ITO薄膜。Hirai揭示了包括金属氧化物微粒和银纳米线的透明导电薄膜,其中,该金属氧化物微粒的平均粒径为2-1,000nm,银纳米线的短轴直径为2-100nm及长宽比为10-200。

[0005] 尽管如此,仍然需要其他方法来制备导电银迷你线薄膜。特别需要制造呈现出减少的薄层电阻性能的导电银迷你线薄膜的方法。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供多个银迷你线;提供多个非导电球,其中,多个非导电球的平均粒度 $\leq 300\mu\text{m}$;任选地,提供基质材料;任选地,提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及任选的运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0007] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供多个银迷你线;提供多个非导电球,其中多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;提供基质材料;任选地,提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,基质材料及任选的运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0008] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供多个银迷你线;提供多个非导电球,其中多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;任选地,提供基质材料;提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0009] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供多个银迷你线;提供多个非导电球,其中多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;提供基质材料;提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,基质材料及运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0010] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$;提供多个非导电球,其中多个非导电球的平均粒度 $\leq 300\mu\text{m}$;任选地,提供基质材料;任选地,提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及任选的运载体以形成组合物;将组合物施加于基材表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0011] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$;提供多个非导电球,其中,多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;提供基质材料;任选地,提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,基质材料及任选的运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0012] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中,多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$;提供多个非导电球,其中,多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;任选地,提供基质材料;提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0013] 本发明提供了一种制造银迷你线薄膜的方法,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中,多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$;提供多个非导电球,其中,多个非导电球的平均粒度为 $\leq 300\mu\text{m}$;提供基质材料;提供运载体;提供基材;结合多个银迷你线,多个非导电球,基质材料及运载体以形成组合物;将组合物施加于基材的表面上以形成薄膜;从基材上形成的薄膜中去除任何挥发性组分;其中,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。

[0014] 本发明提供了使用本发明的方法制备的银迷你线薄膜。

[0015] 本发明提供了包含使用本发明的方法制备的银迷你线薄膜的触摸屏。

具体实施方式

[0016] 本文及所附权利要求书中所使用的术语“银迷你线”指的是银纳米结构,该银纳米结构呈现出长尺寸(长度,L)及短尺寸(直径,D),其中,银迷你线的平均长宽比 L/D 为 ≥ 100 。

[0017] 本文及所附权利要求书中所使用的术语“高长宽比”涉及回收的银迷你线,它是指回收的银迷你线的平均长宽比 L/D 为 >100 。优选地,回收的银迷你线的平均长宽比为 ≥ 200 。最优选地,回收的银迷你线的平均长宽比为 $\geq 1,000$ 。

[0018] 本文及所附权利要求书中所使用的术语“减少的薄层电阻”涉及基材的表面上形成的薄膜,它是指使用本发明的方法(“本发明的方法”)在基材的表面上形成的薄膜的薄层电阻小于使用相同的材料及沉积法(“比较的方法”)的组合(除了沉积的材料不含多个非导电球)形成的薄膜所呈现出的薄层电阻。

[0019] 本发明的方法中提供的基材可选自任何已知的导电和非导电的材料。优选的基材包括玻璃(例如,从康宁公司(Corning, Inc)获得的Willow[®]玻璃),塑料薄膜(例如,聚乙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚碳酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯),金属(例如,铝,铜),导电处理的纸,导电处理的无纺布,导电的液体浴(例如,水,水电解质混合物)。优选地,选择本发明的方法中提供的基材用于后续结合入装置中(例如,作为触摸屏装置中的透明导体组件的一部分)。

[0020] 本发明的方法中所使用的多个银迷你线没有特别限制。根据本文所提供的教导,本领域的普通技术人员可以选择适当的用于本发明方法的银迷你线。优选地,本发明的方法中所使用的银迷你线优选呈现出高长宽比。优选地,所述银迷你线的平均直径 D 为 $10\text{nm}-5\mu\text{m}$ (优选 $50\text{nm}-5\mu\text{m}$;更优选 $75\text{nm}-5\mu\text{m}$;再优选 $100\text{nm}-5\mu\text{m}$;最优选 $1\mu\text{m}-5\mu\text{m}$)及平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$ (优选 $10-10,000\mu\text{m}$;更优选 $20-10,000\mu\text{m}$;再优选 $60-10,000\mu\text{m}$;最优选 $500-10,000\mu\text{m}$)。优选地,所述银迷你线的长宽比 L/D 为 ≥ 100 (更优选 $200-10,000$;再优选 $500-10,000$;最优选 $1,000-10,000$)。

[0021] 优选地,本发明的方法中所使用的多个银迷你线是由以下方法提供,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量wt%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$ (更优选, $\geq 60\mu\text{m}$)。

[0022] 更优选地,本发明的方法中所使用的多个银迷你线是由以下方法提供,该方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;其中,选择银载体和壳载体使得壳组分和银墨芯组分之间的界面张力为 $2-10\text{mN/m}$ (优选 $2-5\text{mN/m}$);提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;及处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$ (更优选, $\geq 60\mu\text{m}$)。

[0023] 优选地,用于提供多个银迷你线的方法中所使用的银墨芯组分包含 ≥ 60 重量%(更优选 ≥ 70 重量%;最优选 ≥ 75 重量%)的分散在银载体中的银纳米粒子。

[0024] 优选地,银墨芯组分中所使用的银纳米粒子的长宽比为 ≤ 2 (更优选 ≤ 1.5 ;最优选

≤1.1)。所使用的银纳米粒子任选地包含处理剂或表面涂层以促进银载体中稳定分散液的形成并且抑制团聚物的形成。

[0025] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的银载体可选自任何液体,其中,银纳米粒子可以分散在该液体中。优选地,所述银载体选自下组:水,醇及它们的混合物。更优选地,所述银载体选自下组:水;C₁₋₄醇(例如,甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇);二甲基亚砜;N,N-二甲基甲酰胺;1-甲基-2-吡咯烷酮;磷酸三甲酯及它们的混合物。最优选,银载体是水。

[0026] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的银墨芯组分任选地还包含芯添加剂。所述芯添加剂可选自下组:表面活性剂,抗氧化剂,光致生酸剂,热致生酸剂,猝灭剂,硬化剂,溶解速率改性剂,光固化剂,光敏剂,酸增强剂,增塑剂,取向控制剂,及交联剂。优选的芯添加剂包括表面活性剂和抗氧化剂。

[0027] 优选地,用于提供多个银迷你线的方法中所使用的壳组分包括分散在壳载体中的成膜聚合物。

[0028] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的成膜聚合物可选自已知的可静电纺丝的成膜材料。优选的成膜聚合物包括聚丙烯酸,聚环氧乙烷,聚乙烯醇,聚乙基丙烯,纤维素(例如,羟基丙基纤维素,硝化纤维素),丝织物及它们的混合物。更优选地,所述成膜聚合物是聚环氧乙烷。最优选地,所述成膜聚合物是重均分子量为10,000-1,000,000g/mol的聚环氧乙烷。

[0029] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的壳载体可选自任何液体,其中,成膜聚合物在该液体中是可分散的。优选地,所述壳载体可以是任何成膜聚合物的良溶剂。更优选地,选择壳载体使得壳组分和银墨芯组分之间的界面张力为>0.1mN/m(优选,>1mN/m;更优选,>2mN/m;再优选,2-10mN/m;最优选,2-5mN/m)。当与含有水作为银载体的银墨芯组分结合使用时,所述壳载体优选选自下组:水醇混合物;其中,醇选自下组:丙酮,C₁₋₄醇(例如,甲醇,乙醇,异丙醇,丙醇,丁醇,叔丁醇)及它们的混合物;其中,水醇混合物的醇浓度为≥50重量%(更优选>50重量%)。

[0030] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的壳组分任选地还包含壳添加剂。所述壳添加剂可选自下组:表面活性剂,抗氧化剂,光致生酸剂,热致生酸剂,猝灭剂,硬化剂,溶解速率改性剂,光固化剂,光敏剂,酸增强剂,增塑剂,取向控制剂,及交联剂。优选的壳添加剂包括表面活性剂和抗氧化剂。

[0031] 用于提供本发明的多个银迷你线的方法中所使用的特别优选的壳组分包含1-25重量%(更优选1-15重量%;最优选2-10重量%)的分散在水及C₁₋₄醇混合物壳载体中的成膜聚合物。优选地,所述壳载体是水及C₁₋₄醇混合物,其中醇浓度≥50重量%(最优选≥60重量%醇)。最优选地,所述壳组分包含2-10重量%的壳载体中的聚环氧乙烷,其中,所述壳载体是乙醇含量≥50重量%的水-乙醇混合物。

[0032] 任选地,用于提供本发明的多个银迷你线的方法还包括:提供至少一种额外的壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;共静电纺丝至少一种额外的壳组分与银墨芯组分和壳组分,在目标物上沉积具有芯及至少两种围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内。

[0033] 用于提供多个银迷你线的方法中所使用的目标物可选自任何已知的导电和非导电的材料。优选的目标物包括玻璃(例如,从康宁公司(Corning, Inc.)获得的Willow[®]玻

璃),塑料薄膜(例如,聚乙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚碳酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯),金属(例如,铝,铜),导电处理的纸,导电处理的无纺布,导电的液体浴(例如,水,水电解质混合物)。

[0034] 优选地,用于提供本发明的多个银迷你线的方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%(更优选 ≥ 70 重量%;最优选 ≥ 75 重量%)的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;及,处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中,多个银迷你线的平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$ (优选, $\geq 60\mu\text{m}$;更优选 $60-10,000\mu\text{m}$;最优选 $100-10,000\mu\text{m}$)。

[0035] 优选地,用于提供多个银迷你线的方法包括:提供银墨芯组分,该组分包含 ≥ 60 重量%(优选 ≥ 70 重量%;最优选 ≥ 75 重量%)的分散在银载体中的银纳米粒子;提供壳组分,该组分包含分散在壳载体中的成膜聚合物;提供目标物;共静电纺丝银墨芯组分及壳组分,在目标物上沉积具有芯及围绕芯的壳的芯壳纤维,其中,银纳米粒子在芯内;及,处理银纳米粒子以形成多个银迷你线,其中,多个银迷你线的平均直径 D 为 $10\text{nm}-5\mu\text{m}$ (优选 $100\text{nm}-5\mu\text{m}$;更优选 $1-5\mu\text{m}$)及平均长度 L 为 $\geq 10\mu\text{m}$ (优选, ≥ 60 ;更优选, $60-10,000\mu\text{m}$;最优选 $100-10,000\mu\text{m}$)。优选地,银迷你线的长宽比 L/D 为 ≥ 100 (更优选 ≥ 150 ;再优选 ≥ 200 ;最优选 $200-10,000$)。

[0036] 优选地,在用于制备多个银迷你线的方法中,使用选自下组的技术处理在目标物上沉积的芯壳纤维中的银纳米粒子:烧结(例如,光烧结,热烧结);加热(例如,烧化,微脉冲光子加热,连续光子加热,微波加热,烘箱加热,熔炉加热)及它们的组合。优选地,通过光烧结处理在目标物上沉积的芯壳纤维中的银纳米粒子。

[0037] 优选地,用于制备多个银迷你线的方法包括银墨芯组分及壳组分通过具有中心开口和周围环形开口的共环喷嘴进料,其中,银墨芯组分通过中心开口进料,壳组分通过周围环形开口进料。优选地,通过周围环形开口进料的壳材料的体积流速($VFR_{\text{壳}}$)与通过中心开口进料的芯材料的体积流速($VFR_{\text{芯}}$)之比大于或等于垂直于流向的周围环形开口的截面积($CSA_{\text{环形}}$)与垂直于流向的中心开口的截面积($CSA_{\text{中心}}$)之比。更优选地,加工条件满足以下表述:

[0038] $VFR_{\text{壳}}/VFR_{\text{芯}} \geq 1.2 * (CSA_{\text{环形}}/CSA_{\text{中心}})$ 。

[0039] 最优选地,加工条件满足以下表述:

[0040] $VFR_{\text{壳}}/VFR_{\text{芯}} \geq 1.4 * (CSA_{\text{环形}}/CSA_{\text{中心}})$ 。

[0041] 优选地,在用于提供多个银迷你线的方法中,银墨芯组分以 $0.1-3\mu\text{L}/\text{min}$ (优选 $0.1-1\mu\text{L}/\text{min}$;更优选 $0.1-0.7\mu\text{L}/\text{min}$;最优选 $0.4-0.6\mu\text{L}/\text{min}$)的体积流速通过中心开口进料。

[0042] 优选地,在用于提供多个银迷你线的方法中,所述壳组分以 $1-30\mu\text{L}/\text{min}$ (优选 $1-10\mu\text{L}/\text{min}$;更优选 $1-7\mu\text{L}/\text{min}$;最优选 $4-6\mu\text{L}/\text{min}$)的流速通过周围环形开口进料。

[0043] 优选地,在提供多个银迷你线的方法中,将共环喷嘴设定为相对于基材施加正电势差。更优选地,其中,施加的电势差为 $3-50\text{kV}$ (优选, $4-30\text{kV}$;更优选, $5-25\text{kV}$;最优选, $5-10\text{kV}$)。

[0044] 本发明的方法中所使用的多个非导电球无特别限制。根据本文所提供的教导,本

领域的普通技术人员可以选择用于本发明的方法的适当的非导电球。优选地,多个非导电球是选自聚苯乙烯球和玻璃球。更优选地,多个非导电球是玻璃球。

[0045] 优选地,本发明的方法中所使用的多个非导电球的平均粒度为0.1-300 μm 。更优选地,本发明的方法中所使用的多个非导电球的平均粒度为10-300 μm 。再优选地,本发明的方法中所使用的多个非导电球的平均粒度为20-200 μm 。再优选地,本发明的方法中所使用的多个非导电球的平均粒度为50-200 μm 。最优选地,本发明的方法中所使用的多个非导电球的平均粒度为70-200 μm 。可以使用熟知的低角度激光光散射激光衍射来测量非导电球的平均粒度。

[0046] 本发明的方法中所使用的任选的基质材料无特别限制。本领域的普通技术人员能够为使用本发明的方法制备的薄膜选择基于所需的终端应用的适当的基质材料。优选地,所述基质材料选自下组:聚乙烯,聚丙烯,聚氯乙烯,苯乙烯,聚氨酯,聚酰亚胺,聚碳酸酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,纤维素,明胶,甲壳质,多肽,多糖,及它们的混合物。更优选地,所述基质材料选自下组:透明纤维素酯聚合物及透明纤维素醚聚合物。

[0047] 本发明的方法中所使用的任选的运载体无特别限制。本领域的普通技术人员能够选择适合本发明方法的运载体。优选地,所述运载体选自下组:有机溶剂及水性溶剂。更优选地,所述运载体选自:C₁₋₅醇,甲苯,二甲苯,甲乙酮(MEK),水及它们的混合物。最优选地,所述运载体是水。

[0048] 多个银迷你线,多个非导电球,任选的基质材料及任选的运载体可以使用熟知的混合技术进行结合以形成组合物。

[0049] 优选地,本发明的方法中所使用的组合物包括2-15重量%(更优选2-10重量%)银迷你线;10-20重量%非导电球;5-70重量%(更优选5-20重量%)基质材料;0-85重量%(更优选50-75重量%)运载体。

[0050] 使用熟知的沉积法可将组合物施加于基材的表面上。优选地,使用选自下组的方法将所述组合物施加于基材的表面上:喷涂,浸涂,旋涂,刀片涂覆,吻合涂覆,凹面涂覆,丝网印刷,喷墨印刷及轧涂。更优选地,使用选自下组的方法将所述组合物施加于基材的表面上:浸涂,旋涂,刀片涂覆,吻合涂覆及凹面涂覆。最优选地,通过旋涂将组合物施加于基材的表面上。

[0051] 优选地,从基材上形成的薄膜中去除任何包含在沉积到基材表面上的组合物中的挥发性组分。优选地,通过烘焙基材上形成的薄膜来去除挥发性组分。优选地,挥发性组分去除后的薄膜中的银迷你线的浓度为10-40重量%(更选15-35重量%;最优选15-25重量%)。

[0052] 优选地,使用本发明的方法,在基材的表面上形成的薄膜呈现出减少的薄层电阻。优选地,使用本发明的方法沉积的薄膜的薄层电阻比使用比较法沉积的薄膜的薄层电阻低至少30%(更优选地,低至少50%,最优选低至少80%)。

[0053] 以下的实施例将详细描述本发明的一些实施方式。

[0054] 以下实施例中所使用的多个非导电玻璃球是从Prixmalite(P2075SL)公司获得的。报道玻璃球具有67 μm 的平均直径及1.5的折射率。

[0055] 使用常规技术制备以下实施例中所使用的多个非导电聚苯乙烯(PS)球。使用的多个非导电聚苯乙烯球的平均直径为20 μm , 45 μm , 73 μm , 100 μm , 156 μm 及200 μm 。使用的多个非导电聚苯乙烯球全部呈现出1.59的折射率。

[0056] 在以下的实施例中所使用的银迷你线是从Blue Nano(SLV BN90)公司中获得的。Blue Nano报道所使用的银迷你线的平均直径为90nm及长度为20-60 μm 。结合任选的运载体,异丙醇溶液,以2.5重量%的银浓度提供所述银迷你线。

[0057] 在以下的实施例中所使用的基质材料是甲基纤维素[®]K100M(Methocel[®]K100M)(从陶氏沃尔夫纤维素公司(Dow Wolff Cellulosics)中获得的),该Methocel[®]K100M以0.5重量%的浓度在水中稀释。

[0058] 比较例C1-C5及实施例1-19

[0059] 制备用于薄膜沉积的组合物

[0060] 在比较例C1-C5及实施例1-19中,包含多个银迷你线,多个非导电球,基质材料(Methocel[®])及水的组合物是通过在配有磁性搅拌棒的烧瓶中根据表1中确定的材料和所列的数量物理地结合来制备的。具体地说,将从Blue Nano公司获得的异丙醇中的银迷你线溶液进行测量并加入烧瓶中以提供表1中所列的银迷你线的质量。然后将表1中所列的多个非导电球以干燥的形式加入至烧瓶中的银迷你线溶液中。所述Methocel[®]结合水,然后被加入至烧杯的物质中以形成所需的组合物。

[0061] 表1

[0062]

实 施 例	球材料	球平均直径 (μm)	银迷你线 (g)	球 (g)	Methocel [®] (g)	水 (g)
C1	--	--	0.35	--	3.2	0.44
C2	--	--	0.21	--	3.2	0.58
C3	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C4	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C5	--	--	0.11	--	3.2	0.68
1	PS	73	0.39	0.64	0.4	2.6
2	PS	156	0.39	0.64	0.4	2.6
3	PS	200	0.39	0.64	0.4	2.6
4	PS	73	0.24	0.64	0.4	2.7
5	PS	156	0.24	0.64	0.4	2.7
6	PS	200	0.24	0.64	0.4	2.7
7	PS	73	0.18	0.64	0.4	2.8
8	PS	156	0.18	0.64	0.4	2.8
9	PS	200	0.18	0.64	0.4	2.8
10	PS	73	0.13	0.64	0.4	2.8
11	PS	156	0.13	0.64	0.4	2.8
12	PS	200	0.13	0.64	0.4	2.8
13	玻璃	67	0.24	0.02	0.4	3.3
14	玻璃	20	0.16	0.64	--	3.2
15	玻璃	45	0.16	0.64	--	3.2
16	玻璃	73	0.16	0.64	--	3.2
17	玻璃	100	0.16	0.64	--	3.2
18	玻璃	156	0.16	0.64	--	3.2
19	玻璃	200	0.16	0.64	--	3.2

[0063] 实施例20-43:薄膜的旋涂

[0064] 根据各个比较例C1-C5及实施例1-13的制备的组合物以1,500rpm旋涂在载玻片上,然后在设定为120℃的烘箱中干燥5分钟以分别形成实施例20-37中的产品薄膜。

[0065] 根据各个实施例14-19的制备的组合物以1,000rpm旋涂至载玻片上,然后在设定为120℃的烘箱中干燥5分钟以分别形成实施例38-43中的产品薄膜。

[0066] 实施例44:薄膜特性

[0067] 将实施例20-43中的沉积的薄膜进行浊度,总透射率及薄层电阻分析,表2提供了这些分析的结果。

[0068] 根据ASTM D1003-11e1使用HunterLab Ultra Scan XE分光光度计测量表2中所报道的薄膜的浊度及总透射率值。

[0069] 使用Hewlett Packard8453Uv vis光谱仪并减去玻璃底色来测量薄膜的直接透射率值。

[0070] 根据SEMI MF84-02(使用四点一线探针用于测量硅晶片的电阻率的测试方法,该方法是由ASTM国际作为ASTM F84-02最终发表的),使用4点探针设备来测量表2中所报道的薄膜的薄层电阻值。每个样品进行多次测试,表2中报道了平均值。

[0071] 表2

[0072]

实 施 例	薄膜材 料	浊度 (%)	总透射率(%)	直接透射率 (%)	薄层电阻(Ω/sq)
20	比较例 C1	3.83	88.40	92.50	37.4
21	比较例 C2	2.57	89.94	95.38	361.0
22	比较例 C3	2.22	90.19	96.11	125,000.0
23	比较例 C4	1.59	90.14	97.48	2,520.0
24	比较例 C5	1.20	90.50	98.56	--
25	实施例 1	4.51	87.54	89.60	24.3
26	实施例 2	3.28	88.58	93.64	36.8
27	实施例 3	3.75	87.99	92.01	25.6
28	实施例 4	2.11	89.94	95.66	149.0
29	实施例 5	2.33	89.95	94.82	165.0
30	实施例 6	3.29	88.58	92.88	27.1
31	实施例 7	1.96	90.17	96.27	183.0
32	实施例 8	1.89	90.30	96.61	207.0
33	实施例 9	1.66	90.41	97.09	283.0
34	实施例 10	1.43	90.75	97.26	614.0
35	实施例 11	1.46	90.63	97.74	474.0

[0073]

36	实施例 12	1.43	90.64	97.37	652.0
37	实施例 13	1.31	90.09	98.03	195.0
38	实施例 14	3.65	88.70	93.54	59.3
39	实施例 15	3.20	89.11	93.51	620.0
40	实施例 16	3.14	88.66	93.49	63.6
41	实施例 17	2.90	89.04	93.95	70.4
42	实施例 18	3.85	88.41	91.75	45.5
43	实施例 19	3.28	88.64	92.79	49.5

[0074] 静电纺丝迷你线实施例

[0075] 用购自IME科技公司(IME Technologies)的双喷嘴静电纺丝机器型号EC-DIG静电纺丝实施例中的银迷你线。实施例中所使用的喷嘴是具有内部开口(该开口的圆形横截面垂直于材料流的方向,具有0.4mm直径)及外部开口(该开口的环形横截面垂直于材料流的方向并且和内部开口同轴;并且具有0.6mm内径和1.2mm外径)的同轴喷嘴(购自IME科技公司的EM-CAX)。当对材料进行纺丝时,银墨芯组分通过同轴喷嘴的内部开口进料,壳组分通过同轴喷嘴的外部开口进料。使用独立的注射泵(购自IME科技公司的EP-NE1)使得银墨芯组分和壳组分通过同轴喷嘴进料,其中,该注射泵控制银墨芯组分的体积流速 $VFR_{芯}$ 为0.5 μ L/min及壳组分的体积流速 $VFR_{壳}$ 为5 μ L/min。实施例中的静电纺丝方法是在环境大气条件下在20℃及25-35%的相对湿度的气候控制实验室中进行的。

[0076] 用于收集实施例中的纤维的基材是具有60mm直径的0.16-0.19mm厚的载玻片。在纺丝操作期间,所述载玻片被置于接地电极的顶部,同时,纺丝头垂直位于基材上方。在纺丝期间将正电势施加于纺丝头上。实施例中所使用的电压从纺丝开始时的9kV变化至纺丝工艺稳定时的7kV。

[0077] 使用购自Novacentrix公司的Pulseforge3100光子发生器进行实施例中的光子烧结。所述光子发生器配置了高强度疝气灯,该疝气灯能够在从UV至短IR的宽光谱内发出光。所述光子发生器设置为350V以产生400 μ sec脉冲,该脉冲在产生2.46J/cm²的连续模式上具有5Hz的频率。样品被置于传送带上以7.62m/min的速率通过光子发生器。

[0078] 实施例21:通过同轴静电纺丝制备银迷你线

[0079] 静电纺丝银迷你线并将其沉积在载玻片基材上。使用的银墨芯组分包含75重量%的分散在水中的银纳米粒子(作为CSD-95从卡博特(Cabot)公司获得),该银纳米粒子具有50nm的公称粒度。所使用的壳组分包含6重量%的溶解于40/60重量%水/乙醇溶液中的聚环氧乙烷(购自阿尔得里奇(Aldrich)公司,400,000g/mol),其中,银墨芯组分及壳组分之间的界面张力测得为2-5mN/m。

[0080] 通过光学显微镜对烧结后的产品银迷你线进行分析,并且观察显示银迷你线具有1-5 μ m的直径及800-1,000 μ m的长度。

[0081] 比较例A1

[0082] 所使用的银墨芯组分包含60重量%的分散在水中的银纳米粒子(可作为PFI-722墨从Pchem合伙公司(PChem Associates)获得)。使用多种壳组分,包括以下:

[0083] 在水中的6重量%聚丙烯酸;

[0084] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4重量%聚环氧乙烷;

[0085] 在60/40重量%异丙醇/水混合物中的6重量%聚环氧乙烷;

[0086] 在30/20/50重量%水/异丙醇/丁醇混合物中的8重量%聚丙烯酸;

[0087] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4-6重量%聚环氧乙烷;

[0088] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4-8重量%聚丙烯酸;及

[0089] 在40/60重量%乙醇/水混合物中的4-8重量%聚丙烯酸。

[0090] 在各个这些系统中的银墨芯组分和壳组分之间的界面张力被测定为0.4-2mN/m。

[0091] 尝试使用与列出的壳组分结合的这种银墨芯组分来制造银迷你线都是不成功的。

[0092] 比较例A2

[0093] 所使用的银墨芯组分包含60重量%分散于水中的银纳米粒子(可作为PFI-722墨从Pchem合伙公司(PChem Associates)获得)。使用多种壳组分,包括以下:

[0094] 在水中的6重量%聚丙烯酸;

[0095] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4重量%聚环氧乙烷;

[0096] 在60/40重量%异丙醇/水混合物中的6重量%聚环氧乙烷;

[0097] 在30/20/50重量%水/异丙醇/丁醇混合物中的8重量%聚丙烯酸;

[0098] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4-6重量%聚环氧乙烷;

[0099] 在60/40重量%乙醇/水混合物中的4-8重量%聚丙烯酸;及,

[0100] 在40/60重量%乙醇/水混合物中的4-8重量%聚丙烯酸。

[0101] 在这些系统中的银墨芯组分与壳组分之间的界面张力被测定为0.4-2mN/m。

[0102] 尝试通过共静电纺丝方法(如上所述并在实施例21中所使用的),使用银墨芯组分分别结合每个列出的壳组分来产生银迷你线都是不成功的。